

POLYBUTADIENE RUBBER AND ITS COMPOSITION

Publication number: JP3045609

Publication date: 1991-02-27

Inventor: SHIMIZU TAKASHI; KAWAGUCHI NORISHIGE;
TANAKA TSUNEO; NAKAMURA HIROYUKI

Applicant: UBE INDUSTRIES

Classification:

- international: **C08L9/00; C08F36/00; C08F136/06; C08L21/00;
C08L9/00; C08F36/00; C08F136/00; C08L21/00;** (IPC1-
7): C08F136/06; C08L9/00

- European:

Application number: JP19890180371 19890714

Priority number(s): JP19890180371 19890714

Report a data error here

Abstract of **JP3045609**

PURPOSE:To obtain a polybutadiene rubber improved in its resilience without detriment to its merits by selecting a polybutadiene having specified contents of components soluble or insoluble in boiling n-hexane. **CONSTITUTION:**A polymer comprising 1-9wt.% boiling n-hexane-insoluble component (A) [of a reduced specific viscosity of 0.5-4 (130 deg.C, 0.2g/100cc)] and 99-91wt.% boiling n-hexane-soluble component (B) [of a weight-average mol.wt. (Mw) of 300000-800000 and an Mw/Mn ratio ≤ 3.5 and $t-C_p > 3ML-30$, wherein ($t-C_p$) is the viscosity in a toluene solution, and ML is the Mooney viscosity at 100 deg.C] is used as a polybutadiene rubber of improved resilience. This rubber is produced, for example, by first performing the cis-1,4 polymerization of 1,3-butadiene with a 1,4-polymerization catalyst to form a high-cis BR and performing the syndiotactic 1,2-polymerization of the remaining 1,3-butadiene in the presence of a syndiotactic 1,2-polymerization catalyst.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-45609

⑪ Int. Cl.⁵

C 08 F 136/06
C 08 L 9/00

識別記号

MNY
LAY

庁内整理番号

8416-4J
6770-4J

⑬ 公開 平成3年(1991)2月27日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 ポリブタジエンゴム及びその組成物

⑮ 特 願 平1-180371

⑯ 出 願 平1(1989)7月14日

⑰ 発 明 者 清 水 敏 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉
石油化学工場内
⑱ 発 明 者 川 口 憲 重 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉
石油化学工場内
⑲ 発 明 者 田 中 恒 夫 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉
石油化学工場内
⑳ 発 明 者 中 村 裕 之 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉
石油化学工場内
㉑ 出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

明 細 書

1. 発明の名称

ポリブタジエンゴム及びその組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ①還元比粘度(130℃に於ける濃度0.2g/100ccテトラリン溶液)が0.5~4の沸騰n-ヘキサン不溶分 1~9重量%

②(a)重量平均分子量(\overline{M}_w)が30万~80万であり、

(b) \overline{M}_w と数平均分子量(\overline{M}_n)の比 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ が3.5以下であり、且つ、

(c)トルエン溶液粘度(η_{sp})と、100℃におけるムーニー粘度(ML)とが、

$$\eta_{sp} > 3ML - 30$$

なる関係を満足する沸騰n-ヘキサン可溶分

. 99~91重量%

からなるポリブタジエンゴム。

(2) ①特許請求の範囲第1項に記載のポリブタジエンゴム 20~100重量%

②天然ゴム及びジエン系合成ゴムからなる群から

選ばれた一種以上のゴム . . . 80~0重量%を配合してなるゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規なポリブタジエンゴム及びその組成物に関するものである。

(従来の技術)

タイヤ用ゴム、主にタイヤのサイドウォール、トレッド、ビード、カーカス等の形成材料としては、ポリブタジエンゴムが多用されるようになっている。これは、ポリブタジエンゴムが、従来から最も用いられている天然ゴムに比べて、耐磨耗性、耐屈曲亀裂性等に優れ、高反発弾性を有する等、優れた性能を有しているためである。

しかし、ポリブタジエンゴムは、天然ゴムに比べて、高速押出が困難であり、タッキネス(ゴムとゴムとの粘着性)が低い。又ロール巻付性も悪い。このため、タイヤ用として使用する場合には、主に天然ゴムとブレンドして使用されているのが現状である。

一方、高シスー1、4-ポリブタジエン（高cisBR）のマトリックス中にシンジオタクチック1、2-ポリブタジエン（s-PB）の結晶を分散させた改良ポリブタジエンゴムが提案（特公昭49-17666号）され、この改良ポリブタジエンゴムを使用したタイヤ部材も数多く提案されている。例えば、トレッド（特公昭63-1355号）、サイドウォール（特公昭55-17059号）、ビード回り（特公昭64-2522号）等がある。

これらは、この改良ポリブタジエンゴムの補強性、耐屈曲性、高硬度等の特性を利用したものである。

この改良ポリブタジエンゴムは、s-PBが高cisBRマトリックス中に繊維状に分散した構造を有しているため、補強性、耐屈曲性等に優れ硬度が大きいのである。

又、この改良ポリブタジエンゴムは、押出加工の際の押出スウェルが小さく、製品の寸法安定性が向上するというもう一つの大きな特徴がある。

（例えば特公昭57-30662号）。

〔解決すべき課題〕

しかし、上記の改良ポリブタジエンゴムは、通常の高cisBRに比べ、反発弾性に劣る欠点があった。

近年、自動車用タイヤは軽量化の為に薄肉化が進む一方、安全性の維持のためタイヤのユニフォームミティーが重要視されている。又、更にコストダウンも必要なため、タイヤ生産ラインも種々の改善がなされており、配合ゴムの押出も高速化されてきている。この様なタイヤ及びタイヤ製造時における要求性能の高度化に対し、上記の改良ポリブタジエンゴムについても更に改良されたものが提案された（特開昭61-73707）。

しかしながら、反発弾性については改良がなされておらず、不十分なものであった。

〔本発明の目的〕

本発明は、従来の改良ポリブタジエンゴムの長所をそのまま保持しつつ反発弾性を改良したポリブタジエンゴムを提供することを目的とする。即

ち、高cisBRに特に反発弾性の大きなものを用いることにより、通常の高cisBRのレベル以上になるように改良するものである。

〔課題解決のための技術的手段〕

本発明は、

①還元比粘度が0.5～4の沸騰n-ヘキサン不溶分
.....1～9重量%

②(a)重量平均分子量(\overline{M}_w)が30万～80万であり、

(b) \overline{M}_w と数平均分子量(\overline{M}_n)の比 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ が3.5以下であり、且つ、

(c)トルエン溶液粘度(η_{sp})と、100℃におけるムーニー粘度(ML)とが、

$$\eta_{sp} > 3ML - 30$$

なる関係を満足する、沸騰n-ヘキサン可溶分

$$.....99 \sim 91 \text{ 重量\%}$$

からなるポリブタジエンゴム、及びこのポリブタジエンゴムを用いたゴム組成物に関する。

以下、本発明のポリブタジエンゴムについて詳しく説明する。

本発明のポリブタジエンゴムにおいて、沸騰n-ヘキサン不溶分と沸騰n-ヘキサン可溶分の割合は、1/99～9/91(wt%/wt%)であることが必要である。沸騰n-ヘキサン不溶分の含有量が1重量%より少ないと、配合ゴムのダイスウェル比が高過ぎ、押出加工の際エッジ切れが発生しやすくなる上、耐屈曲性も悪化する。ここで、配合ゴムとは、本発明のポリブタジエン又はゴム組成物にカーボンやプロセスオイル等の配合剤を加えて得られる配合物をいう。

一方、沸騰n-ヘキサン不溶分の含有量が9重量%より多い場合は、ダイスウェル比は小さくなり押出加工性は改善されるが、反発弾性は低下し、本発明の目的を達成することができない。

本発明のポリブタジエンゴムにおいて、s-PB、及びシンジオタクチック1、2-ポリブタジエン構造を主要構造として有するポリブタジエンは、沸騰n-ヘキサン不溶分として確認できる。

沸騰n-ヘキサン不溶分の還元比粘度は0.5～4の範囲であることが必要である。還元比粘度と

は、上記の沸騰n-ヘキサン不溶分0.2gをテトラリン100ccに溶解して、130℃の温度でウベロデ粘度計を用いて測定した粘度である。

この還元比粘度は、上記沸騰n-ヘキサン不溶分の分子量の範囲を示唆するものである。

沸騰n-ヘキサン不溶分の還元比粘度が0.5より低いと、配合物のダイスウェル比が充分小さくならない。

又、還元比粘度が4よりも大きいと、沸騰n-ヘキサン不溶分は、ポリブタジエンゴム中で凝集塊を形成し分散不良となり易いので、配合物のダイスウェル比は充分改良されない。

本発明のポリブタジエンゴムにおいて、沸騰n-ヘキサン可溶分は、高cisBRを主成分とするものである。

沸騰n-ヘキサン可溶分は、重量平均分子量 \overline{M}_w が30万〜80万の範囲にあり、且つ \overline{M}_w と数平均分子量 \overline{M}_n が、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n < 3.5$ なる関係にあることが必要である。

$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ は、分子量分布の広がりを示してい

る。 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ の値が大きい場合、高分子量の成分及び低分子量の成分が多いことを示す。

沸騰n-ヘキサン可溶分の重量平均分子量及び数平均分子量は、以下の様にして測定したものである。先ず、分子量既知のポリスチレンについて、GPCスペクトグラムピーク位置と分子量の関係について検量線を作成する。次いで、GPCで測定した沸騰n-ヘキサン可溶分のスペクトグラムを、分子量既知のポリスチレンについて作成した検量線と比較し、ポリスチレン換算重量平均分子量及びポリスチレン換算数平均分子量を計算する。これをそれぞれ重量平均分子量及び数平均分子量とする。

沸騰n-ヘキサン可溶分の重量平均分子量が30万よりも小さいと、ゴム配合物を加硫した加硫物の弾性率が低下したり、引張強度等の物性が悪化する。一方80万よりも大きいと、配合物のダイスウェル比が大きくなる。

又、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ が3.5より大きいと、高分子量成分及び低分子量成分の双方が多くなるので、ダ

イスウェル比が大きくなるとともに反発弾性が低くなるので好ましくない。

又、沸騰n-ヘキサン可溶成分においては、トルエン溶液粘度($\tau-cp$)と、100℃におけるムーニー粘度(ML)とが、

$$\tau-cp > 3ML-30$$

なる関係を満足していなければならない。

ここで、 $\tau-cp$ は、沸騰n-ヘキサン可溶分につき5重量%のトルエン溶液を調製し、キャノンフェンスケ粘度計を用いて25℃で測定した粘度をセンチポアズ(cp)で表した値である。

$\tau-cp$ は、濃厚溶液での分子の絡み合いの程度を表し、同程度の分子量分布のポリマーでは、分子量が同一(即ちMLが同一)であれば、分岐度の尺度となるものである。即ち、同一MLであれば、 $\tau-cp$ が大きいことは、分岐度が小さく分子の直鎖性が大きいことを示している。

分子の直鎖性が大きくなると反発弾性率も大きくなる関係がある。

$\tau-cp \leq 3ML-30$ であると、分子の直鎖

性が小さくなるので、反発弾性も小さくなる。又ダイスウェル比が大きくなる。

本発明のポリブタジエンゴムは、二段重合法でも製造でき、又、ブレンド法でも製造できる。

二段重合法は、最初に、原料の1, 3-ブタジエンを1, 4重合触媒でシス-1, 4-重合させ、高cisBRとし、次いで、シンジオ1, 2重合触媒を添加して残余の1, 3-ブタジエンをシンジオタクチック-1, 2-重合させるという製造法である。

ブレンド法とは、高cisBR及びs-PBを、それぞれ別途重合した後、ブレンドする方法である。

1, 4重合触媒、及びシンジオ1, 2重合触媒には、公知のものを使用することができる。

1, 4重合触媒の例としては、チーグラ-ナッタ触媒(ジエチルアルミニウムクロライド・コバルト系、トリエチルアルミニウム・三弗化硼素・ニッケル系、トリエチルアルミニウムクロライド・四沃化チタン系等)、及びランタン系希土

類元素系の触媒(例、トリエチルアルミニウム・有機酸ネオジム・ルイス酸系等)等を挙げることができる。

シンジオ1, 2重合触媒の例としては、可溶性コバルト(コバルトオクテート、コバルト1-ナフテート、コバルトベンゾエート等)、有機アルミニウム化合物(トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム等)、及び二硫化炭素からなる触媒系等を挙げることができる。尚、シンジオ1, 2重合触媒としては、上記のもの以外にも特公昭47-19892号公報、及び特公昭47-19893号公報に記載されているものも使用することができる。

重合温度、重合溶媒等の重合条件も公知の方法に従って適宜設定してよい。

上記のポリブタジエンゴム20~100重量部に対し、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソブレンゴム、及びブチルゴム等のジエン系合成ゴム、及び天然ゴムよりなる群から選ば

れた一種以上のゴムを80~0重量部を配合してゴム組成物としてもよい。

タイヤ製造においては、本発明のポリブタジエンゴム或いはゴム組成物に、カーボンブラック、プロセスオイル、滑剤、老化防止剤、加硫促進剤等の配合剤を加え、配合ゴムとする。この配合ゴムは、常法に従って押出成型され、タイヤのサイドウォール等に成形された後、加熱、加硫される。

尚、本発明のポリブタジエンゴム及びゴム組成物は、タイヤのサイドウォール等だけでなく、他の部材にも使用することができる。

[実施例]

以下に本発明の実施例を示す。

本発明の実施例及び比較例のポリブタジエンゴムについての各種測定は、次のようにして行った。

還元比粘度

沸騰ヘキサン不溶分0.2gを100ccのテトラリンに溶解して、130℃の温度にてウペローデ粘度計にて測定した。

分子量の測定

測定した。

ムーニー粘度(MLV)

JIS-K-6300に規定されている測定法に従って測定した。

引張弾性率及び硬度

加硫物の引張弾性率及び硬度は、JIS-K-6301に規定されている測定法に従って測定した。

反発弾性

JIS-K-6301に規定されている測定法に従って測定した。

耐屈曲亀裂成長(指数)

加硫物の耐屈曲亀裂成長指数は、2mmの亀裂が15mmに成長する程度をJIS-K-6301に規定されている測定法に従って測定した。

グイスウェル比

ゴム配合物のグイスウェル比は、キャピラリーレオメーター(インテスコ社製)を用いて、温度100℃、 $\dot{\gamma}/D = 2\text{ mm}/1\text{ mm}$ 、剪断速度60 sec⁻¹にて測定した。

GPCを用い、予め標準ポリスチレン(東洋曹達製)を用いて作成した検量線から算出したポリスチレン換算値を分子量とした。

又、ポリスチレン換算重量平均分子量及びポリスチレン換算数平均分子量はポリスチレン換算値より算出した。

装置: HLC-802A型(東洋曹達製)

カラム: GMH6000、2本直列

溶離液: テトラヒドロフラン

流量: 1.0 ml/分

測定温度: カラム槽・・・40℃

検出器・・・40℃

サンプル濃度: 0.0025 g/100 ml

サンプル注入量: 0.5 ml

マイクロ構造

試料を赤外線吸収スペクトル法(モレロ法)により測定して決定した。

トルエン溶液粘度(T-cp)

試料を5重量%になるようにトルエンに溶解して、キャノンフェンスケ粘度計を用いて25℃で

押出試験

以下に示す押出機で配合ゴムを押し出し、押出量、押出スウェル比、及びエッジ切れ回数を求めた。

押出機は次の通りである。

20mmφ押出機、スクリーL/D=8
 バレル温度……70℃、ダイ温度……100℃
 スクリー回転数……75rpm
 ゴム配合物供給温度……50℃
 ダイ形状……10mm×1.0mmの二等辺三角形

押出量

上記の押出機からの吐出物の単位時間当たりの重量より求めた。

押出スウェル比

上記の押出機からの吐出物の単位時間当たりの重量及び吐出長さより求めた。

エッジ切れ回数

吐出物を8m/分のベルトコンベアーで引落とし、1mm以上エッジが切れた個数を単位長さ当たりで求めた。

上記の反応液を常法に従って処理し、ポリブタジエンゴムを得た。

得られたポリブタジエンゴムは、ムーニー粘度が36(MLV₁、100℃)、沸騰ヘキサン不溶分が2.2重量%でその還元粘度は4.3であった。

沸騰ヘキサン可溶分は、ML=35、t-cp=85であった。又 $\overline{M}_w=36$ 万、 $\overline{M}_n=13$ 万、 $\overline{M}_w/\overline{M}_n=2.8$ であった。シス-1,4構造の割合は96.9%であった。

このポリブタジエンゴムに、配合表に従ってカーボンブラック、プロセスオイル、滑剤、老化防止剤、加硫促進剤等の配合剤を加え、配合ゴムを調製した。

更にこの配合ゴムを150℃の温度で45分間プレスして加硫し、加硫物とした。配合ゴム及び加硫物の物性値を表1に示した。又、配合ゴムの配合処方配合表に示した。

(実施例2)

シス-1,4重合において、1,5-オクタジエンを11.0mmolに変え、シンジオクタチック

(実施例1)

内部を窒素ガスで置換した容量2ℓのオートクレーブに、1,3-ブタジエン192gを脱水ベンゼン608gに溶解した溶液を仕込み、更に水1.7mmolを加えて30分間攪拌を行った。この混合溶液の温度を50℃に調節して、ジエチルアルミニウムクロライド3.1mmol、コバルトオクトエート0.01mmol及び1,5-シクロオクタジエン10.5mmolを加えて攪拌を行い、1,3-ブタジエンをシス-1,4重合した。

30分経過後、上記の重合系に、シンジオ-1,2触媒としてトリエチルアルミニウム4.2mmol、二硫化炭素0.2mmol、及びコバルトオクトエート0.021mmolを加えて、温度を40℃に調節して30分間攪拌を行い、残余の1,3-ブタジエンを重合した。

2,4-tert-ブチル-p-クレゾール0.5gを5mlのメタノール-ベンゼン混合液(50:50)に溶かした溶液を反応液に加えて、重合反応を停止した。

クー-1,2重合で、トリエチルアルミニウムを3.8mmol、コバルトオクトエートを0.043mmol、重合温度を50℃に変えた以外は、実施例1と同様に重合を行った。

得られたポリブタジエンゴムのマイクロ構造、沸騰n-ヘキサン不溶分の還元粘度、沸騰n-ヘキサン可溶分のt-cp、ML、及び配合ゴムや加硫物の物性値を表1に示す。

(実施例3)

シンジオクタチック-1,2重合で、トリエチルアルミニウムを3.6mmolに変えた以外は、実施例2と同様に重合を行った。

得られたポリブタジエンゴムのマイクロ構造、沸騰n-ヘキサン不溶分の還元粘度、沸騰n-ヘキサン可溶分のt-cp、ML、及び配合ゴムや加硫物の物性値を表1に示す。

(実施例4)

シス-1,4重合において、1,5-オクタジエンを10.0mmolに変え、シンジオクタチック-1,2重合で、トリエチルアルミニウムを3.

5 mmol、コバルトオクトエートを0.051 mmolに変えた以外は、実施例3と同様に重合を行った。

得られたポリブタジエンゴムのマイクロ構造、沸騰n-ヘキサン不溶分の還元粘度、沸騰n-ヘキサン可溶分のt-cp、ML、及び配合ゴムや加硫物の物性値を表1に示す。

〔比較例1〕

シス-1, 4重合において、水を1.5 mmolに変えた以外は、実施例3と同様に重合を行った。

得られたポリブタジエンゴムのマイクロ構造、沸騰n-ヘキサン不溶分の還元粘度、沸騰n-ヘキサン可溶分のt-cp、ML、及び配合ゴムや加硫物の物性値を表1に示す。

〔比較例2〕

シス-1, 4重合及びシンジオタクチック-1, 2重合の重合温度をそれぞれ60℃に変えた以外は、実施例1と同様に重合を行った。

得られたポリブタジエンゴムのマイクロ構造、沸騰n-ヘキサン不溶分の還元粘度、沸騰n-ヘキ

サン可溶分のt-cp、ML、及び配合ゴムや加硫物の物性値を表1に示す。

〔比較例3〕

シンジオ-1, 2重合で、コバルトオクトエートを0.108 mmolに変えた以外は、実施例3と同様に重合を行った。

得られたポリブタジエンゴムのマイクロ構造、沸騰n-ヘキサン不溶分の還元粘度、沸騰n-ヘキサン可溶分のt-cp、ML、及び配合ゴムや加硫物の物性値を表1に示す。

〔比較例4〕

シス-1, 4重合において、1, 5-オクタジエンを9.0 mmolに変えた以外は、比較例2のシス-1, 4重合と同様の操作を行い、シンジオタクチック-1, 2重合を行わずに反応停止操作を行った。

得られたポリブタジエンゴムは、実質的に沸騰n-ヘキサン不溶分を含まないものであった。

上記のポリブタジエンゴムのマイクロ構造、沸騰n-ヘキサン可溶分のt-cp、ML、及び配合

ゴムや加硫物の物性値を表1に示す。

〔実施例5～9、比較例5～6〕

実施例3及び4、及び比較例2及び4のポリブタジエンゴムを、第2表に示した配合割合で、天然ゴム或いはジエン系合成ゴムとブレンド配合し、ゴム組成物とした。

このゴム組成物にカーボンブラック、プロセスオイル、滑剤、老化防止剤、加硫促進剤等の配合剤を加え、配合ゴムを調製した。この配合ゴムについて押出試験を行い、押出量、押出スウェル比、エッジ切れ個数を測定した。

更にこの配合ゴムを145℃の温度で45分間プレスして加硫し、加硫物とした。配合ゴムの配合処方、及び配合ゴム及び加硫物の物性値を表2に示す。

表 1

		実 施 例				比 較 例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
ML ₁₀₀		36	36	34	42	40	37	43	43
沸騰 n-ヘキサン 不溶分	wt%	2.2	5.1	3.7	6.0	3.8	3.1	10.5	0
	η_{sp}/C	4.3	3.0	2.0	1.5	1.9	1.6	2.4	—
沸騰 n-ヘキサン 可溶分	Mw	36	34	33	42	42	40	34	48
	Mn	13	11	11	15	11	12	12	15
	$\frac{Mw}{Mn}$	2.8	3.1	3.0	2.8	3.8	3.3	2.8	3.2
	ML	35	30	30	38	36	35	30	
	t-cp	85	72	70	91	76	57	64	
	cis 1.4	96.9 (wt%)	96.8	96.9	96.1	96.3	96.6	96.7	96.5
ダイヤル比		1.36	1.39	1.42	1.46	1.74	1.82	1.31	2.29
硬 度		56	58	56	59	56	55	60	54
M300 (kg/cm)		85	88	86	90	83	79	101	78
反発弾性(%)		65	64	63	64	59	58	58	62
B (指数)		210	250	230	260	180	240	380	100

Mw、Mn・・・ $\times 10^4$ 、B・・・耐屈曲亀裂成長性(数値が大きい程良い)
 η_{sp}/c ・・・還元比粘度、M300・・・300%引張弾性率、

配 合 表 (実施例1~4、比較例1~4)
 配合比(重量部)

ポリブタジエンゴム	100
FEFカーボン	45
アロマチックオイル	10
亜鉛華1号	3
ステアリン酸	2
老化防止剤*1	1
加硫促進剤*2	1
硫黄	1.5

註) *1 : N-フェニルニソプロピル-p-フェニレンジアミン

*2 : N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド

表 2

		実 施 例					比 較 例	
		5	6	7	8	9	5	6
配 合 処 方	ポリブタジエン ゴム	Ex 3 2 0	Ex 3 6 0	Ex 3 8 0	Ex 4 6 0	Ex 4 6 0	Comp 2 6 0	Comp 4 6 0
	天然ゴム(RSS1)	8 0	4 0	2 0	4 0		4 0	4 0
	S B R 1502					4 0		
	H A Fカーボン アロマチックオイル 亜鉛華1号 ステアリン酸 老化防止剤 加硫促進剤 硫黄	4 0 1 0 3 2 2 0.9 1.7	同左	同左	同左	同左	同左	同左
配 合 物 性	配合物 M L	3 9	3 7	3 6	4 6	4 1	3 8	4 7
	押出量(g/min)	7 4	7 5	7 5	7 3	7 4	6 6	6 9
	押出スウェル	3.87	3.66	3.40	3.78	3.93	4.95	4.82
	エッジ切れ(コ/ミ)	0	0	1	1	1	3 8	2 9
加 硫 物 性	硬 度	5 4	5 4	5 5	5 6	5 9	5 3	5 3
	MD300(kg/cm ²)	7 6	7 1	6 9	7 2	7 8	6 9	6 7
	反発弾性(%)	6 0	6 2	6 3	6 1	5 8	5 1	6 0

配合物中の配合割合の単位は重量部
 Ex . . . 実施例、 Comp . . . 比較例、 M 3 0 0 . . . 3 0 0 % 引張弾性率

〔本発明の効果〕

本発明のポリブタジエンゴムは、高cisBRとs-PBからなり、高cisBRに、分子量分布が狭く且つ直鎖性の高いものを用いることにより、反発弾性を改良したものである。

従って、従来の高cisBRとs-PBからなるポリブタジエンと同様にダイスウェル比が小さく耐屈曲性に優れており、且つ反発弾性が大きく改良され、物性バランスのとれたポリブタジエンゴムとなっている。

また、本発明のポリブタジエンゴムを天然ゴム等とブレンドしたものも、押出スウェル比が小さく、エッジ切れの少ない加工性の優れたゴムである。

特許出願人 宇部興産株式会社

手続補正書（自発）

平成2年 6月 29日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第180371号

2. 発明の名称

ポリブタジエンゴム及びその組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 郵便番号 755

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

名称 (020) 宇部興産株式会社

代表者 清水保夫



4. 補正の対象

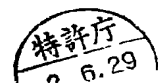
明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

(1) 明細書第19頁第8行目～第20頁18行目

「〔比較例1〕

シス1, 4-重合において、水を1.5mmol



に変えた以外は・・・・・・
 ・・・・*n*-ヘキサン不溶分を含まないものであった。」

なる記載を、

「〔比較例1〕

シス-1, 4重合でコバルトオクトエートを0.013mmol、重合温度を60℃に変えた以外は実施例3と同様に行った。

〔比較例2〕

シス-1, 4重合でジエチルアルミニウムクロライドを3.3mmol、コバルトオクトエートを0.015mmolに変え、シンジオー1, 2重合温度を60℃に変えた以外は比較例1と同様に行った。

〔比較例3〕

シス-1, 4重合でコバルトオクトエートの濃度を0.01mに変え、シンジオー1, 2重合でコバルトオクトエートを0.108mmolに変えた以外は、比較例1と同様に行った。

〔比較例4〕

コバルトオクトエートを0.012mmol、1, 5-シクロオクタジエンを9.0mmolに変えた以外は、比較例1のシス-1, 4重合と同様の操作を行い、シンジオー1, 2重合を行わずに反応停止を行った。このポリブタジエンゴムは実質的に沸騰*n*-ヘキサン不溶分を含まないものであった。」

と訂正する。

(2)明細書第2²3頁表1の*c i s*-1, 4の割合の欄の記載につき、

実施例4については、96.1を96.7に、

比較例2については、96.6を96.1に、

訂正する。